

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-043651**

(43)Date of publication of application : **18.02.1994**

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : **04-198742**

(71)Applicant : **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**

(22)Date of filing : **24.07.1992**

(72)Inventor : **INOUE MASAOKI
OTA TOSHIYUKI
ISAMOTO YOSHITSUGU
MIURA TAKAO**

(54) RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION SOLUTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a soln. which is not swollen by a developer, excellent in developability, focus allowableness, heat resistance, pattern fidelity and lithographic process stability, enhanced in sensitivity, capable of coping with various radiation sources and appropriate as a resist by specifying the content of acid components.

CONSTITUTION: This soln. contains alkali-soluble resin (resin A), a radiation-sensitive acid forming agent and a dissolution control agent, and the content of acid components is controlled to $\leq 1 \times 10^{-3}$ milliequivalents/g. The resin A is soluble in an alkaline developer, and hence a resin having a functional group having an affinity for the alkaline developer and an acidic functional group such as phenolic group can be used. An onium salt, a halogen-contg. compd. etc., are exemplified as the acid forming agent. A compd. capable of controlling the alkali solubility of the resin A, which is decomposed in the presence of acid to lower or eliminate the solubility control effect of the resin A or capable of promoting the alkali solubility of the resin A is used as the dissolution control agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3141365

[Date of registration] 22.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

pc-9121

11/12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-43651

(43) 公開日 平成6年(1994)2月18日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/039	501			
7/004	503			
H01L 21/027				
		7352-4M	H01L 21/30	301 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全15頁)

(21) 出願番号 特願平4-198742	(71) 出願人 000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日 平成4年(1992)7月24日	(72) 発明者 井上 昌章 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内 (72) 発明者 大田 利幸 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内 (72) 発明者 勇元 喜次 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内 (74) 代理人 弁理士 大島 正孝 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物溶液

(57) 【要約】

【目的】 本発明の感放射線性樹脂組成物溶液は、組成物溶液中の酸成分の含有量が 1×10^{-3} ミリ当量/g 以下の範囲に調整されており、微細パターン形成用のレジストとして好適に使用される。

【効果】 本発明によれば、現像液による膨潤がなく、現像性、パターン形状、フォーカス許容性、耐熱性、パターン忠実度、リソグラフィプロセス安定性などに優れ、高感度かつ高解像度で様々な放射線源に対応できるレジストとして好適な感放射線性樹脂組成物溶液を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) アルカリ可溶性樹脂、(2) 感放射線性酸形成剤、および(3) (1) のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、そして酸の存在下で分解されて(1) のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性制御効果を低下もしくは消失する性質または(1) のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進する性質を発現する化合物を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物溶液において、酸成分の含有量が 1×10^{-3} ミリ当量/g 以下の範囲に調整されていることを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物溶液。

【請求項2】 (1) 置換メチル基、1-置換エチル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基およびシリル基から選ばれる少なくとも1種の酸解離性基を有するアルカリ不溶性または難溶性樹脂で、上記の基が酸解離したときにアルカリ可溶性である樹脂、および(2) 感放射線性酸形成剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物溶液において、酸成分の含有量が 1×10^{-3} ミリ当量/g 以下の範囲に調整されていることを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物溶液。

【請求項3】 (1) アルカリ可溶性樹脂、(2) 感放射線性酸形成剤、および(3) 酸の存在下で(1) のアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物を含有するネガ型感放射線性樹脂組成物溶液において、酸成分の含有量が 1×10^{-3} ミリ当量/g 以下の範囲に調整されていることを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物溶液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感放射線性樹脂組成物溶液に関する。さらに詳しくは、g線、i線などの紫外線、エキシマレーザなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線の如き放射線を用いる微細加工に有用な集積回路素子製造用のレジストとして好適な感放射線性樹脂組成物の溶液に関する。

【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野において、より高い集積度を得るために、最近ではサブハーフミクロンオーダーの微細加工を可能にするリソグラフィプロセスの開発が進められている。

【0003】 リソグラフィプロセスに使用される従来の代表的なレジストとしては、環化ゴムとビスアジド系感光剤とを使用したネガ型レジストおよびノボラック樹脂とキノンジアジド系感光剤とを使用したポジ型レジストが挙げられるが、いずれのレジストも性能の限界に達しつつあり、サブハーフミクロンオーダーでの使用には非常に困難を伴う。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、現像液による膨潤がなく、現像性、パターン形状、フォーカ

ス許容性、耐熱性、パターン忠実度、リソグラフィープロセス安定性などに優れ、高解像度かつ高感度で様々な放射線源に対応できるレジストとして好適な感放射線性樹脂組成物の溶液を提供することにある。本発明のさらに他の目的は以下の説明から明らかとなろう。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、(1) アルカリ可溶性樹脂（以下、「樹脂(A)」という）、(2) 感放射線性酸形成剤（以下、「酸形成剤」という）、および(3) (1) のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、そして酸の存在下で分解されて樹脂(A) のアルカリ溶解性制御効果を低下もしくは消失する性質または樹脂(A) のアルカリ溶解性を促進する性質を発現する化合物（以下、「溶解制御剤」という）を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物溶液において、酸成分の含有量が 1×10^{-3} ミリ当量/g 以下の範囲に調整されていることを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物溶液（以下、「第1の発明」という）により達成される。

【0006】 また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、(1) 置換メチル基、1-置換エチル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基およびシリル基から選ばれる少なくとも1種の酸解離性基を有するアルカリ不溶性または難溶性樹脂で、上記の基が酸解離したときにアルカリ可溶性である樹脂（以下、「樹脂(B)」という）、および(2) 酸形成剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物溶液において、酸成分の含有量が 1×10^{-3} ミリ当量/g 以下の範囲に調整されていることを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物溶液（以下、「第2の発明」という）により達成される。

【0007】 さらに、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、(1) 樹脂(A)、(2) 酸形成剤、および(3) 酸の存在下で樹脂(A) を架橋する化合物（以下、「架橋剤」という）を含有するネガ型感放射線性樹脂組成物溶液において、酸成分の含有量が 1×10^{-3} ミリ当量/g 以下の範囲に調整されていることを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物溶液（以下、「第3の発明」という）により達成される。

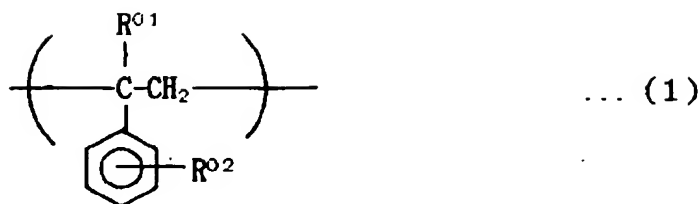
【0008】 以下、本発明の組成物溶液について説明する。

【0009】 樹脂(A)

第1の発明および第3の発明で使用される樹脂(A) は、アルカリ現像液に可溶であるという性質を有するものである。従って、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシ基などの酸性官能基を有する樹脂であればよい。好適な樹脂(A) としては、例えば下記式(1)

【0010】

【化1】



ここで、 R^{01} は水素原子またはメチル基であり、
 R^{02} は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、 $-R^{03}COOH$ 、
 $-OR^{03}COOH$ または $-O\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}R^{03}COOH$ であり、そして
 R^{03} は $-(CH_2)_n-$ であり、
 n は1~4の整数である、

【0011】で表わされる繰返し単位、下記式(2)

【化2】

【0012】



ここで、 R^{01} の定義は上記式(1)に同じである、

【0013】で表わされる繰返し単位、下記式(3)

【0015】で表わされる繰返し単位および下記式

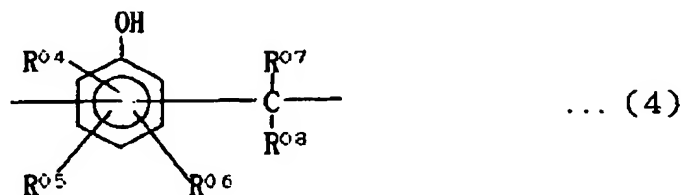
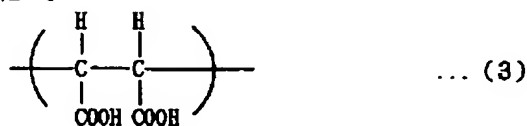
【0014】

(4)

【化3】

【0016】

【化4】



ここで、 R^{04} 、 R^{05} 、 R^{06} 、 R^{07} および R^{08} は、同一もしくは異なり、水素原子または炭素数1~4のアルキル基である、

【0017】で表わされる繰返し単位の少なくとも1つの繰返し単位を含有する樹脂を挙げることができる。

【0018】樹脂(A)は、式(1)、式(2)、式(3)または式(4)で表わされる繰返し単位のみで構成されてもよいし、またその他の繰返し単位を有してもよい。ここにおけるその他の繰返し単位としては、例えば無水マレイン酸、フマロニトリル、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルアニリンなどの二重結

合を含有するモノマーの二重結合が開裂した繰返し単位を挙げることができる。

【0019】樹脂(A)における式(1)、式(2)、式(3)および式(4)で表わされる繰返し単位の好ましい含有量は含有されるその他の繰返し単位により一概に決定できないが、通常、15モル%以上、好ましくは20モル%以上である。樹脂(A)の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」と

いう)が、好ましくは1,000~150,000、特に好ましくは3,000~100,000である。

【0020】樹脂(A)を製造する方法としては、例えば対応するモノマーを重合して得ることもできるし、あるいはフェノール類とアルデヒド類を重縮合して得ることもできる。これらの樹脂(A)のうち、式(1)で表わされる繰返し単位を含有する樹脂は、水素添加率が70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下の水素添加物として用いることもできる。

【0021】樹脂(B)

第2の発明で用いられる樹脂(B)は、上述の樹脂

(A)の酸性官能基であるフェノール性水酸基、カルボキシ基などの水素原子を置換メチル基、1-置換エチル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基およびアシル基から選ばれる少なくとも1種の酸解離性基(以下、「置換基B」という)で置換したアルカリ不溶性または難溶性樹脂である。ここで、酸解離性基とは酸の存在下で解離することが可能な基のことをいう。

【0022】置換基Bの具体例としては、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、ベンジルオキシメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ベンジル基、トリフェニルメチル基、ジフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、ピペロニル基などの置換メチル基；1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基などの1-置換エチル基；トリメチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、*t*-ブチルジメチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基などのゲルミル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；

【0023】アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル

基、メタクリル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、*p*-トルエンスルホニル基、メシル基などのアシル基；およびトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、イソプロピルシリル基、フェニルジメチルシリル基などのシリル基を挙げることができる。

【0024】その中でもトリメチルシリル基、*t*-ブチル基、ベンジル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基または*t*-ブトキシカルボニル基が好ましい。

【0025】置換基Bの導入は、樹脂(A)の酸性官能基を介して行なわれ、置換基Bは、樹脂(A)の全酸性官能基に対し、好ましくは15~100%、さらに好ましくは30~100%導入する。樹脂(B)の分子量はGPCで測定したMwが好ましくは1,000~150,000、特に好ましくは3,000~100,000である。

【0026】樹脂(B)はアルカリ不溶性または難溶性である。アルカリ難溶性とは、第2の発明を用いて形成されるレジスト皮膜でパターンを形成する際の好適なアルカリ現像条件において、当該レジスト皮膜の代わりに樹脂(B)のみの皮膜を用いて同様のアルカリ現像を行った場合に、樹脂(B)が初期膜厚の50%以上の膜厚で、当該操作後に残存する性質をいう。

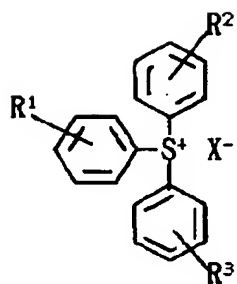
【0027】酸形成剤

本発明で用いられる酸形成剤は、例えばオニウム塩、ハロゲン含有化合物、キノンジアジド化合物、スルホン化合物、ニトロベンジル化合物、スルホン酸化合物などであり、具体的には以下に示す化合物を例示することができる。

【0028】オニウム塩としては、例えばヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができ、好ましくは下記式(5)

【0029】

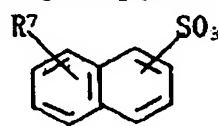
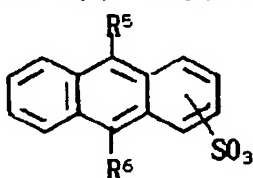
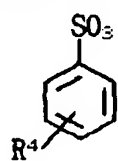
【化5】



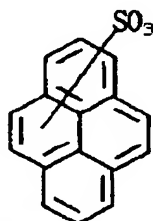
... (5)

ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なり、水素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基であり、そして

X は SbF_6 、 AsF_5 、 PF_6 、 BF_4 、 CF_3CO_2 、 ClO_4 、 CF_3SO_3 、



または



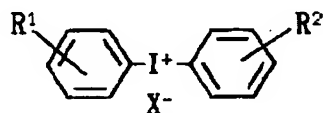
を示す。また、 R^4 は水素原子、アミノ基、アニリノ基、

炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基であり、 R^5 および R^6 は炭素数1～4のアルコキシ基であり、 R^7 は水素原子、アミノ基、アニリノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～のアルコキシ基である、

【0030】で表わされる化合物、下記式(6)

【化6】

【0031】



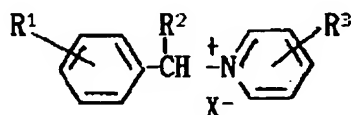
... (6)

ここで、 R^1 、 R^2 および X の定義は上記式(5)に同じである、

【0032】で表わされる化合物および下記式(7)

40 【化7】

【0033】



... (7)

ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および X の定義は上記式(5)に同じである、

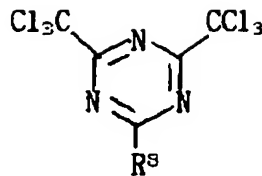
【0034】で表わされる化合物を挙げることができる。

アルキル基含有炭化水素系化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物などを挙げることができる、好ましくは

【0035】ハロゲン含有化合物としては、例えばハロ 50 下記式(8)

【 0 0 3 6 】

【化 8】



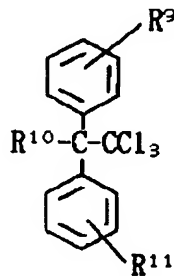
... (8)

ここで、 R^8 はトリクロロメチル基、フェニル基、メトキシフェニル基、
クロロフェニル基、ナフチル基またはメトキシナフチル基である、

【 0 0 3 7 】 で表わされる化合物および下記式 (9)

【化 9】

【 0 0 3 8 】



... (9)

ここで、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン
原子、メチル基、メトキシ基または水酸基である、

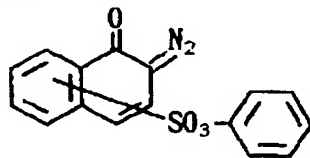
【 0 0 3 9 】 で表わされる化合物を挙げることができ
る。

どを挙げることができ、好ましくは下記式 (1 0)

【 0 0 4 1 】

【 0 0 4 0 】 キノンジアジド化合物としては、例えばジ
アゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物な

【化 1 0】

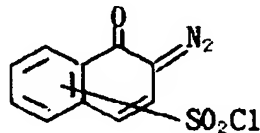


... (1 0)

【 0 0 4 2 】 で表わされる化合物、下記式 (1 1)

【化 1 1】

【 0 0 4 3 】

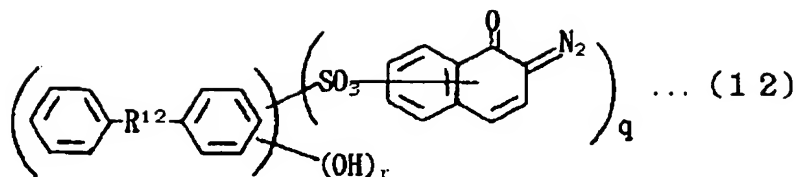


... (1 1)

【 0 0 4 4 】 で表わされる化合物、下記式 (1 2)

【化 1 2】

【 0 0 4 5 】

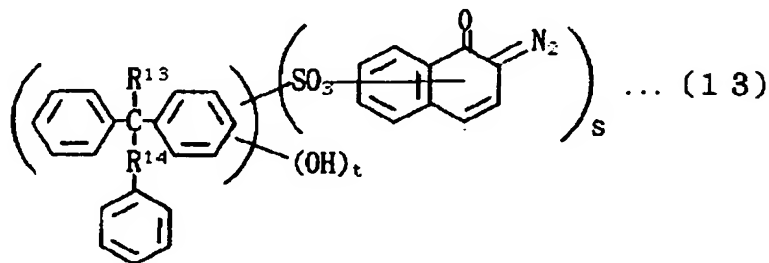


ここで、R¹²は -CH₂-、-C(CH₃)₂-、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ または -SO₂- であり、
qは1~6の整数であり、そしてrは0~5の整数である、ただしqとrの合計は1~6である、

【0046】で表わされる化合物および下記式(13)

【化13】

【0047】



ここで、R¹³は水素原子またはメチル基であり、R¹⁴は -CH₂-、

-C(CH₃)₂-、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ または -SO₂- であり、

sは1~6の整数であり、そしてtは0~5の整数である、ただしsとtの合計は1~6である、

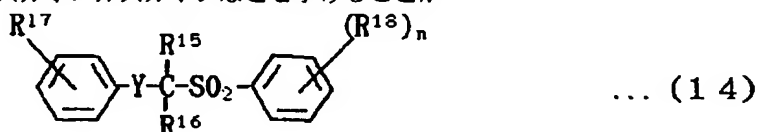
【0048】で表わされる化合物を挙げることができる。

でき、好ましくは下記式(14)

30 【0050】

【0049】スルホン化合物としては、例えばβ-ケトスルホン、β-スルホニルスルホンなどを挙げることが

【化14】



ここで、Yは $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ または -SO₂- であり、

R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷およびR¹⁸は、同一または異なり、炭素数1~4のアルキル基またはハロゲン原子であり、そして

nは0~3の整数である、

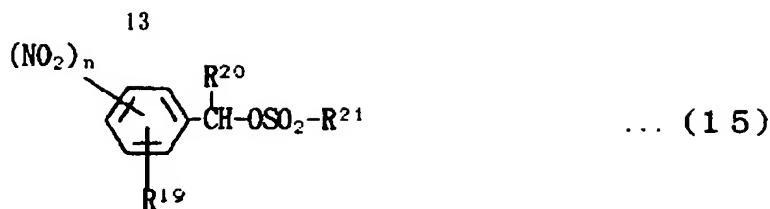
【0051】で表わされる化合物を挙げることができる。

ルホネート化合物などを挙げることができる、好ましくは下記式(15)

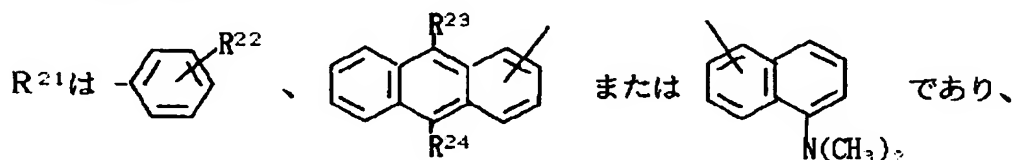
【0052】ニトロベンジル化合物としては、例えばニトロベンジルスルホネート化合物、ジニトロベンジルス

【0053】

【化15】



ここで、 R^{19} は炭素数1～4のアルキル基であり、 R^{20} は水素原子またはメチル基であり、



(ただし、 R^{22} は水素原子またはメチル基であり、そして R^{23} および R^{24} は、同一または異なり、炭素数1～4のアルコキシ基である)、そして
 n は1～3の整数である、

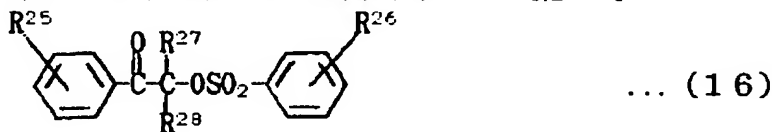
【0054】で表わされる化合物を挙げるができる。

【0055】スルホン酸化合物としては、例えばアルキ 20
 ルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステ

ル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホナート
 などを挙げることができ、好ましくは下記式(16)

【0056】

【化16】



ここで、 R^{25} および R^{26} は、同一または異なり、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、そして R^{27} および R^{28} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～20のアリール基である、

【0057】で表わされる化合物、下記式(17)

【化17】

【0058】

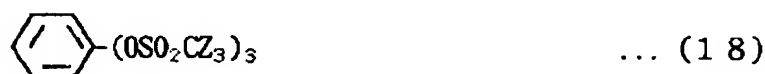


ここで、 R^{29} は水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、そして
 R^{30} および R^{31} は、同一または異なり、炭素数1～4のアルキル基または炭
 素数6～20のアリール基であるか、あるいは R^{30} と R^{31} は互いに結合して
 それらが結合している窒素原子と一緒に環を形成していてもよい、

【0059】で表わされる化合物および下記式(18)

【化18】

【0060】



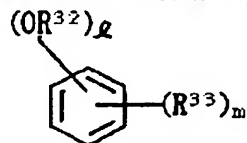
ここで、 Z は水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数1～4のアルキル基
 もしくは炭素数6～20のアリール基である、

【0061】で表わされる化合物を挙げることができる。

【0062】これらのうち、オニウム塩およびハロゲン含有化合物が特に好ましい。これら酸形成剤の配合量は、上記樹脂(A)または樹脂(B)100重量部に対して、好ましくは0.01~70重量部であり、より好ましくは0.03~50重量部である。0.01重量部未満では、十分なパターン形成能力が得られ難く、また70重量部を超えると、現像残りを生じ易くなる。

【0063】溶解制御剤

第1の発明では、溶解制御剤が用いられる。溶解制御剤は、それ自体が樹脂(A)のアルカリ溶解性を制御する効果を有し、そして酸の存在下で分解、例えば加水分解



... (19)

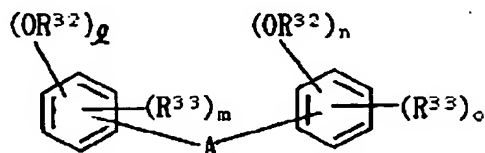
ここで、 R^{32} は、同一または異なり、置換メチル基、1-置換エチル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基およびシリル基から選ばれる基であり、

R^{33} は、同一または異なり、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基またはナフチル基であり、そして

l および m は、 $l + m \leq 6$ および $1 \leq l$ を満たす0以上の整数である、

【0067】

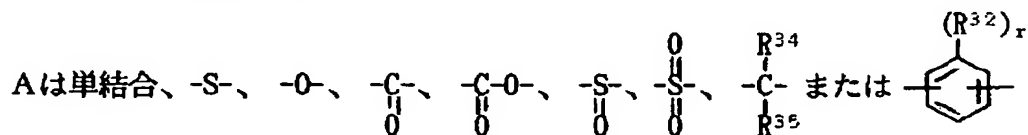
【化20】



... (20)

ここで、 R^{32} および R^{33} の定義は上記式(19)に同じであり、

l 、 m 、 n および o は、 $l + m \leq 5$ 、 $n + o \leq 5$ および $1 \leq l + n$ を満たす0以上の整数であり、



である(ただし、 R^{32} の定義は上記式(19)に同じであり、 R^{34} および R^{35} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、アシル基、フェニル基またはナフチル基であり、そして r は $0 \leq r \leq 4$ を満たす整数である)、

【0068】

【化21】

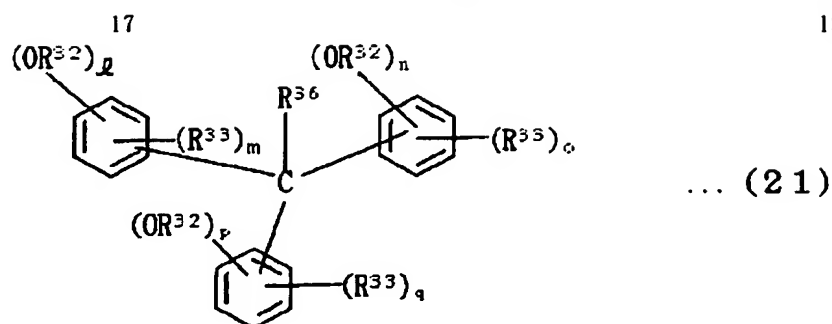
されて樹脂(A)のアルカリ溶解性制御効果を低下もしくは消失する性質または樹脂(A)のアルカリ溶解性を促進する性質を発現する化合物である。

【0064】溶解制御剤としては、例えば酸性官能基に酸存在下にて遊離しうる置換基を導入した化合物が挙げられる。該置換基としては、例えば前記樹脂(B)にて述べた置換基Bが挙げられる。

【0065】溶解制御剤は、低分子化合物でもよく、高分子化合物でもよい。このような化合物としては、例えば下記式(19)、式(20)、式(21)、式(22)および式(23)

【0066】

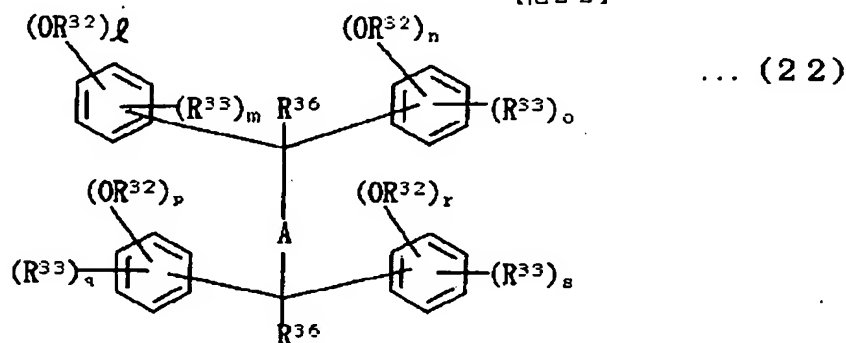
【化19】



ここで、 R^{32} および R^{33} の定義は上記式(19)に同じであり、
 l 、 m 、 n 、 o 、 p および q は、 $l+m \leq 5$ 、 $o+n \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ および
 $1 \leq l+n+p$ を満たす0以上の整数であり、そして
 R^{36} は水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはフェニル基である、

【0069】

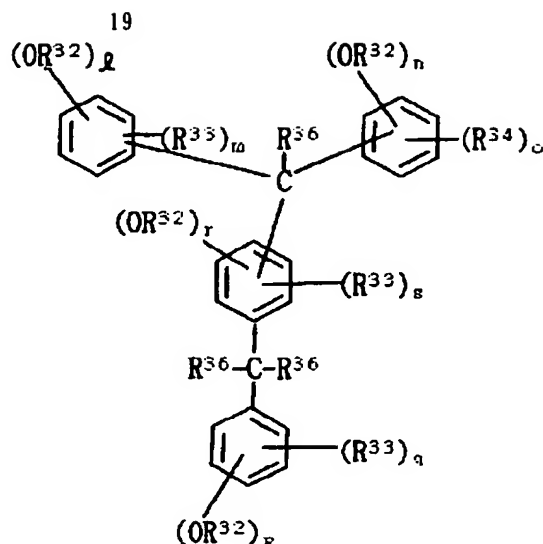
【化22】



ここで、 R^{32} 、 R^{33} および R^{36} の定義は上記式(21)に同じであり、
 l 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r および s は、 $l+m \leq 5$ 、 $n+o \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ および
 $1 \leq l+n+p+r$ を満たす0以上の整数であり、
 A は上記式(20)に同じである、

【0070】

【化23】



... (2 3)

ここで、 R^{32} 、 R^{33} および R^{36} の定義は上記式(21)に同じであり、 R^{34} の定義は上記式(20)に同じであり、そして l 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r および s は、 $l+m \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ 、 $n+o \leq 5$ 、 $r+s \leq 4$ および $1 \leq l+n+r+p$ を満たす0以上の整数である、

【0071】で表わされる化合物ならびに樹脂(A)に置換基Bを導入した前記樹脂(B)を挙げることができる。

【0072】溶解制御剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、好ましくは5~150重量部、さらに好ましくは5~100重量部である。

【0073】架橋剤

第3の発明では、架橋剤が用いられる。架橋剤は、酸、例えば放射線照射により生じた酸の存在下で樹脂(A)を架橋する化合物である。上記性質を有する化合物であれば、該架橋剤は特に限定されないが、例えば架橋反応可能な置換基を有する芳香族化合物を好適なものとして挙げることができる。

【0074】上記架橋反応に可能な置換基としては、例えば $-C(R^{44}R^{45})-OR^{46}$ 〔ただし、 R^{44} および R^{45} は、同一あるいは異なり、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表わし、 R^{46} は水素原子または炭素数1~5のアルキル基、炭素数7~12のアラルキル基、 $-NR^{47}R^{48}$ 〔ただし、 R^{47} および R^{48} は、同一あるいは異なり、炭素数1~4のアルキル基、ヘテロ原子を含有あるいは非含有の原子数3~8のシクロ環である〕、 $-COR^{49}$ 〔ただし、 R^{49} は炭素数1~4のアルキル基または炭素数6~14のアリール基である〕である〕、

【0075】 $-CO-R^{50}$ 〔ただし、 R^{50} は水素原子または炭素数1~4のアルキル基である〕、 $-CR^{51}=CR^{52}R^{53}$ 〔ただし R^{51} 、 R^{52} および R^{53} は、同一あるいは異なり、水素原子または炭素数1~4のアルキル基で

ある〕などを挙げることができる。

【0076】これらの架橋反応可能な置換基の具体例としては、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエトキシメチルアミノ基、モルホリノメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基などが挙げられる。

【0077】上記置換基を有する芳香族化合物としては、例えばビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリヒドロキシスチレン系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有ユリア化合物、メチロール基含有フェノール化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルキルエーテル基含有メラミン化合物、アルキルエーテル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルキルエーテル基含有ユリア化合物、アルキルエーテル基含有フェノール化合物、アルキルエーテル基含有メラミン化合物、アルキルエーテル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有ユリア化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物などが挙げられ

30

40

50

る。

【0078】このうち、メチロール基含有フェノール化合物、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましい。

【0079】架橋剤としては、さらに、樹脂(A)を上記に示す架橋反応可能な置換基で修飾して、架橋剤としての性質を付与したものを有利に使用できる。その場合の置換基の導入率は、樹脂(A)の酸性官能基の総量に対し、通常、5~60%、好ましくは10~50%、さらに好ましくは15~40%になるように調整される。5%以下では、十分な架橋反応を起こすことが困難で残膜率の低下、パターンの蛇行、膨潤などを引きやすい。また、60%以上では、樹脂(A)のアルカリ可溶性の低下を招き現像性が悪化する傾向にある。

【0080】架橋剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、好ましくは5~95重量部、特に好ましくは15~85重量部、さらに好ましくは20~75重量部である。5重量部以下では、十分な架橋反応を起こすことが困難で残膜率の低下、パターンの蛇行、膨潤などを引きやすい。また、95重量部以上では、現像残りが多く現像性が悪化する傾向にある。

【0081】本発明の組成物溶液においては、さらに必要に応じて、種々の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば塗布性、ストリーションや乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現像性を改良するための界面活性剤を挙げることができる。この界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、市販品としては、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックスF171、F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、アクリル酸系またはメタクリル酸系(共)重合体であるポリフロンNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)などが用いられる。

【0082】界面活性剤の配合量は、前記樹脂(A)または樹脂(B)100重量部当たり、通常、2重量部以下である。その他の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保安安定剤、消泡剤などを挙げることができる。

【0083】本発明の組成物溶液は、前述した各成分および必要により配合される各種添加剤を、それぞれ必要量、溶剤に溶解させることによって調製される。

【0084】この際に用いられる溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどを挙げることができる。

【0085】また、これらの溶剤には、必要に応じてベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶剤を添加することもできる。

【0086】本発明の組成物溶液は、酸成分の含有量が 1×10^{-3} ミリ当量/g以下、好ましくは 5×10^{-4} ミリ当量/g以下に調整される。酸成分の含有量が 1×10^{-3} ミリ当量/gを超えると、本発明の効果が低減されることになる。組成物溶液の酸成分の含有量を上記値に調整するためには、(1)組成物溶液、あるいは組成物溶液のもととなる各成分の溶液をイオン交換樹脂で処理する方法、(2)組成物溶液のもととなる各成分の溶液を純水で洗浄する方法などを適応することができる。

【0087】上記(1)の方法におけるイオン交換樹脂としては、アンバーリストA-26、アンバーリストA

- 27、アンバーリスト A-21 (以上、オルガノ (株) 製) などを挙げることができる。これらのイオン交換樹脂の使用量は、通常、組成物溶液 100 g 当たり 5 g 以上であり、好ましくは組成物溶液 100 g 当たり 10 g 以上である。上記 (2) の方法における洗浄方法としては、組成物溶液のもととなる成分を、ヘキサン、トルエン、酢酸エチルなどの溶剤に 1~50 重量% になるように溶解し、蒸留水、超純水などで酸を抽出する方法が挙げられる。抽出に用いる水の使用量は前記成分溶液の重量の 0.1~1.0 倍程度が好適である。洗浄は必要に応じて 2 回以上行うこともできる。

【0088】なお、酸成分の含有量の調整方法は、上記方法に限定されるものではない。ここで、本発明における組成物溶液の酸成分の含有量は、非水系の電位差測定によって測定することができる。また、本発明の組成物溶液は、組成物に調製されたのち、濾過して使用される。

【0089】本発明の組成物溶液は、例えば固形分濃度が 5~50 重量% の溶液の形でシリコンウェハーなどの基板上に回転塗布、流し塗布、ロール塗布などにより塗布し、乾燥することによってレジスト膜を形成する。形成されたレジスト膜には、微細パターンを形成するために部分的に放射線が照射される。用いられる放射線としては、例えばエキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などの X 線、電子線などの荷電粒子線の如き放射線が、使用される酸形成剤の種類に応じて用いられる。放射線照射量などの照射条件は、組成物溶液の配合組成、各添加剤の種類などに応じて適宜決定される。

【0090】本発明においては、レジストとしてのみかけの感度などを向上させるために、放射線照射後に加熱を行なうことが好適である。この加熱条件は、組成物溶液の配合組成、各添加剤の種類などによって異なるが、通常、30~200℃、好ましくは 50~150℃ である。

【0091】次いで行われる現像に使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ

【5.4.0】-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-【4.3.0】-5-ノナンなどを溶解してなるアルカリ性水溶液を使用することができる。

【0092】また、上記現像液に水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類や界面活性剤を適宜添加したアルカリ性水溶液を現像液として使

用することもできる

なお、現像後は、通常、水でリンスを行う。

【0093】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0094】本文中、Mw は以下のようにして求めた。

Mw

東ソー (株) 製 GPC カラム (G2000H₈, 2 本、G3000H₈, 1 本、G4000H₈, 1 本) を用い、流量 1.0 ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度 40℃ の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

【0095】実施例中、各種の特性は次のようにして求めた。

感度

エキシマレーザー照射の場合は 0.4 μm のラインアンドスペースが、i 線照射の場合は 0.5 μm のラインアンドスペースが設計通りにレジストパターンを形成できる照射量 (以下、「最適露光量」という) を求めた。

解像度

最適露光量を露光し現像した時に分離しているラインアンドスペースの最小サイズを求めた。

【0096】パターン形状

走査型電子顕微鏡を用い、形成したレジストパターンの断面の下辺長 A と上辺長 B を測定し、 $0.85 \leq B/A \leq 1$ である場合をパターン形状が良好であると判断した。ただし、パターン形状が裾を引いていたり、逆テーパー状になっている場合は、B/A が上記範囲に入っても不良と判断した。

【0097】フォーカス許容性

ステッパの焦点をずらしてエキシマレーザーまたは i 線を照射した場合に、上記に定義した良好なパターン形状を保つことができる焦点のずれの範囲を求めた。

パターン忠実度

最適露光量を露光し現像した時に、設計通りにレジストパターンを形成できる最小サイズを求めた。

【0098】実施例 1

ポリ (4-ヒドロキシスチレン) 30 g を 1,4-ジオキサンに溶解して、トリメチルシリルクロリド 10.6 g を滴下し、90℃ で 6 時間反応させた。反応終了後、この溶液を水中に滴下し、析出したポリマーを真空乾燥機にて 40℃ で一晩乾燥した。このポリマーを 3-メトキシプロピオン酸メチルに 10 重量% になるように溶解し、同重量の蒸留水を加え、30 分間攪拌した後静置し、水層を除去することにより、脱酸処理を行った。得られたポリマーは、Mw=30,000、Mw/数平均分子量 (以下「Mn」という) =1.60 で、NMR 測定の結果からフェノール性水酸基の水素の 4.8% がトリメチルシリル基で置換された構造であった。

【0099】このポリマー10gおよびトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸0.2gを3-メトキシプロピオン酸メチル310gに溶解した後、0.2μmのフィルターで濾過して組成物溶液を調製した。この組成物溶液中の酸成分の含有量は 3.4×10^{-4} ミリ当量/gであった。調製した組成物溶液を、シリコンウェハー上に回転塗布した後に、100℃で2分間ベーキングを行い、膜厚1.0μmのレジスト膜を形成した。

【0100】形成したレジスト膜にステッパーを用いて、波長248nmのエキシマレーザーを照射した後、90℃で2分間ベークを行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間、25℃にて現像し、次いで水で20秒間リンスした。この結果、 $20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ の感度で解像度0.30μmの良好なパターン形状のポジ型レジストパターンが得られた。また、0.4μmパターンにおけるフォーカス許容性は1.5μmでパターン忠実度は0.32μmであった。

【0101】比較例1

実施例1において、脱酸処理を行わなかった以外は実施例1と同様の組成物溶液を調製した。この組成物溶液中の酸成分の含有量は 1.5×10^{-3} ミリ当量/gであった。この組成物溶液を用いて、実施例1と同様の操作を行いレジストパターンの形成を行ったところ、 $18 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ の感度で0.36μmの解像度であったが、フォーカス許容性は0.9μmで、パターン忠実度は0.40μmであった。

【0102】実施例2

マレイン酸とスチレンとの共重合体（マレイン酸/スチレン=30/70）75gを酢酸エチル600gに溶解して、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン50gとp-トルエンスルホン酸0.1gを添加し、攪拌下、5℃において、3時間反応させた。反応終了後、この溶液を蒸留水700gと混合し攪拌した後、ポリマー溶液をヘキサンの下に滴下し、析出したポリマーを真空乾燥機にて50℃で一晩乾燥した。得られたポリマーは、 $M_w=7,800$ 、 $M_w/M_n=2.3$ で、NMR測定の結果からマレイン酸に由来するカルボキシル基のうち83%がテトラヒドロピラニル基で置換された構造であった。

【0103】このポリマー4g、ポリ（4-ヒドロキシスチレン）（ $M_w=28,000$ ）6gおよびトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート0.2gを3-メトキシプロピオン酸メチル31gに溶解した後、陰イオン交換樹脂アンバーリストA-26を4g充填したカラムに通して脱酸処理を行い、次いで0.2μmのフィルターで濾過して組成物溶液を調製した。この組成物溶液中の酸成分の含有量は 2.6×10^{-4} ミリ当量/gであった。調製した組成物溶液を、シリコンウェハー上に回転塗布した後に、100℃で2分間ベーキングを行い、膜厚1.0μmのレジスト膜を形成した。

【0104】形成したレジスト膜にステッパーを用いて、波長248nmのエキシマレーザーを照射した後、90℃で2分間ベークを行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間、25℃にて現像し、次いで水で20秒間リンスした。この結果、 $35 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ の感度で解像度0.30μmの良好なパターン形状のポジ型レジストパターンが得られた。また、0.4μmパターンにおけるフォーカス許容性は1.2μmでパターン忠実度は0.32μmであった。

10 【0105】比較例2

実施例2において、脱酸処理を行わなかった以外は実施例2と同様の組成物溶液を調製した。この組成物溶液中の酸成分の含有量は 1.3×10^{-3} ミリ当量/gであった。この組成物溶液を用いて、実施例2と同様の操作を行いレジストパターンの形成を行ったところ、 $30 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ の感度で0.36μmの解像度であったが、フォーカス許容性は0.6μmで、パターン忠実度は0.38μmであった。

【0106】実施例3

20 ポリ（4-ヒドロキシスチレン）（ $M_w=12,000$ ）酢酸エチルに10重量%となるように溶解し、同量の蒸留水と攪拌し、酢酸エチル溶液を濃縮し、減圧乾燥して脱酸処理を行った。このポリ（4-ヒドロキシスチレン）10g、2,6-ビス（メトキシメチル）-4-メチルフェノール4gおよびトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸0.3gを3-メトキシプロピオン酸メチル31gに溶解した後、0.2μmのフィルターで濾過して組成物溶液を調製した。この組成物溶液中の酸成分の含有量は 2.7×10^{-4} ミリ当量/gであった。調製した組成物溶液を、シリコンウェハー上に回転塗布した後に、90℃で2分間ベーキングを行い、膜厚1.0μmのレジスト膜を形成した。

30 【0107】形成したレジスト膜にステッパーを用いて、波長248nmのエキシマレーザーを照射した後、90℃で2分間ベークを行い、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間、25℃にて現像し、次いで水で20秒間リンスした。この結果、 $25 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ の感度で解像度0.32μmの良好なパターン形状のネガ型レジストパターンが得られた。また、0.4μmパターンにおけるフォーカス許容性は1.2μmでパターン忠実度は0.34μmであった。

【0108】比較例3

50 実施例3において、脱酸処理を行わなかった以外は実施例3と同様の組成物溶液を調製した。この組成物溶液中の酸成分の含有量は 2.1×10^{-3} ミリ当量/gであった。この組成物溶液を用いて、実施例3と同様の操作を行いパターン形成を行ったところ、 $20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ の感度で0.38μmの解像度であり、裾を引いたパターン形状であった。また、0.4μmパターンのフォーカス許容性は0.9μmでパターン忠実度は0.40μmで

あった。

【0109】実施例4

実施例3において、トリフェニルスルホニウムトリフル
オロメタンスルホン酸0.3gの代わりに2-(4-メ
トキシ-1-ナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメ
チル)-1,3,5-トリアジン0.2gを用いた以外は
実施例3と同様の組成物溶液を調製した。この組成物溶
液中の酸成分の含有量は 2.7×10^{-4} ミリ当量/gで
あった。調製した組成物溶液を、シリコンウェハー上に
回転塗布した後に、90℃で2分間ベーキングを行い、
膜厚1.0 μ mのレジスト膜を形成した。

【0110】形成したレジスト膜にステッパーを用い
て、波長365nmのi線を照射した後、90℃で2分
間バークを行い、2.38重量%テトラメチルアンモニ

ウムヒドロキシド水溶液で60秒間、25℃にて現像
し、次いで水で20秒間リンスした。この結果、150
mJ \cdot cm $^{-2}$ の感度で解像度0.38 μ mの良好なパター
ン形状のネガ型レジストパターンが得られた。また、
0.5 μ mパターンにおけるフォーカス許容性は1.2 μ
mでパターン忠実度は0.40 μ mであった。

【0111】

【発明の効果】本発明によれば、現像液による膨潤がな
く、現像性、パターン形状、フォーカス許容性、耐熱
性、パターン忠実度、リソグラフィープロセス安定性な
どに優れ、高感度かつ高解像度で様々な放射線源に対応
できるレジストとして好適な感放射線性樹脂組成物溶液
を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 三浦 孝夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内